

PAT-NO: JP405067476A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05067476 A

TITLE: SOLID ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: March 19, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

INADA, KUNIAKI

TSUCHIYA, KENJI

KURODA, NOBUYUKI

AKITA, SEIICHI

SUGA, MASANOBU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TOSHIBA BATTERY CO LTD

N/A

NIPPON OIL CO LTD

N/A

APPL-NO: JP03254158

APPL-DATE: September 6, 1991

INT-CL (IPC): H01M010/40

ABSTRACT:

PURPOSE: To lengthen the service life of charge/discharge cycle by interposing nonwoven fabric or a porous material, which holds high polymer solid electrolyte where specific materials are contained in specific polyethylene polymeric reticular molecules, between positive/negative electrodes.

CONSTITUTION: Nonwoven fabric or a porous material, which holds high polymer solid electrolyte where copolymer of a compound expressed by formulae I, II, and III, and low molecular weight polyethylene glycol whose both ends are transformed into methyl ether and alkaline metallic salt or ammonium salt are contained in polyethylene glycol di (meta) acrylate polymeric reticular polymer, is interposed between positive/negative electrodes. Thereby, the service life having long charge/discharge cycle can be obtained. In the formula I, R<SP>1</SP> represents hydrogen atom or an alkyl group having the number of carbons 1-5. R<SP>2</SP> represents an alkyl group having the number

of carbons 1-5. (m) represents an integer of $2 \leq m \leq 30$. In the formula II, $R_{SP>3}$ represents hydrogen atom or an alkyl group having the number of carbons 1-3. In the formula III, $R_{SP>4}$ represents hydrogen atom or an alkyl group having the number of carbons 1-3.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1993-129745

DERWENT-WEEK: 199316

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Solid electrolyte sec. battery having increased capacity
- includes high mol. solid electrolytes contg. acrylate!
polymers, low mol. polyethylene glycol deriv. and gp=IA
or ammonium salts in crosslinked polymers

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON OIL KK[NIOC] , TOSHIBA BATTERY CO LTD[RAYN]

PRIORITY-DATA: 1991JP-0254158 (September 6, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 05067476 A	March 19, 1993	N/A	008	H01M 010/40

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 05067476A	N/A	1991JP-0254158	September 6, 1991

INT-CL (IPC): H01M010/40

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05067476A

BASIC-ABSTRACT:

Battery comprises anode and a cathode and a nonwoven fabric or porous film with high mol. solid electrolytes contg. polymers of $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-\text{R}_2$ formula (I), low mol. polyethylene glycols methyletherified at both ends and alkali metal salts or ammonium salts retained in crosslinked polymers made of polyethylene di(meth)acrylate polymers interposed between the anode and cathode. In (I), R1 is H or 1-5C alkyl, R2 is 1-5C alkyl and m is 2-3.

USE/ADVANTAGE - The battery has increased and the useful charging-discharging cycle life may be increased.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.3/3

TITLE-TERMS: SOLID ELECTROLYTIC SEC BATTERY INCREASE CAPACITY HIGH MOLECULAR

SOLID ELECTROLYTIC CONTAIN POLYACRYLATE POLYMER LOW MOLECULAR
POLYETHYLENE GLYCOL DERIVATIVE GROUP=IA AMMONIUM SALT CROSSLINK
POLYMER

ADDL-INDEXING-TERMS:

ALKALI METAL

DERWENT-CLASS: A85 L03 X16

CPI-CODES: A04-F06E; A10-E07B; A10-E08A; A12-E06; L03-E03;

EPI-CODES: X16-B01F; X16-J01A;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0013 0231 0493 0500 0514 0584 0598 1170 1279 1588 1592 2002 2014
2020 2021 2513 2528 2585 2653 2739 2820 3205

Multipunch Codes: 014 028 039 04- 074 076 077 079 081 085 130 133 147 198 231
239 240 31- 336 40- 435 473 481 483 575 58- 583 589 595 60- 623 627 664 665 688
720 723

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1993-057692

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1993-098918

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-67476

(43)公開日 平成5年(1993)3月19日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

B 8939-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-254158

(22)出願日 平成3年(1991)9月6日

(71)出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(71)出願人 000004444

日本石油株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72)発明者 稲田 罔昭

東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝
電池株式会社内

(72)発明者 土屋 謙二

東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝
電池株式会社内

(74)代理人 弁理士 津国 肇 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体電解質二次電池

(57)【要約】

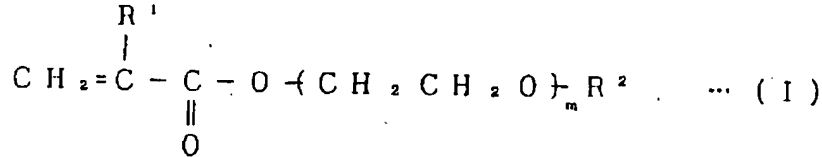
【構成】 ポリエチレングルコール(メタ)アクリレート重合体からなる網状ポリマーの中に、(a)ポリエチレングルコールモノアルコキシモノアクリレート系モノマーとアクリロニトリル系モノマーおよび/またはメチルアクリレート系モノマーとの共重合体、(b)両末端がメチルエーテル化された低分子量ポリエチレングリコールおよび(c)アルカリ金属塩またはアンモニウム塩とを含有する高分子固体電解質を保持した不織布または多孔膜が正極と負極の間に存在することを特徴とする固体電解質二次電池。

【効果】 フィルム強度が強く、正極・負極との密着性も良好な固定電解質層が得られ、これを用いた電池は高容量で、充放電サイクル寿命が長い。

1

【特許請求の範囲】

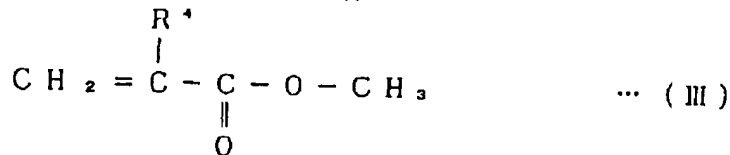
【請求項1】 ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート重合体からなる網状ポリマーの中に、下記
(a)で示される重合体と、(b)両末端がメチルエーテル化された低分子量ポリエチレングリコールと、
(c)アルカリ金属塩またはアンモニウム塩とを含有す*



(式中、R¹ は水素原子または炭素数1～5のアルキル基、R² は炭素数1～5のアルキル基、mは2≦m≦3※ ※0の整数を表す) 【化2】



(式中、R³ は水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表わす) ★【化3】



(式中、R⁴ は水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表わす)。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、固体電解質二次電池に
関し、さらに詳しくは、小型で、高容量で、充放電サイ
クル寿命が長く、低温充放電性が優れた新規な固体電
解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】負極活物質としてリチウム、ナトリウ
ム、アルミニウム等の軽金属を、正極として主成分がM
oS₂、TiS₂のような遷移金属のカルコゲン化合物
を、電解液に固体電解質を用いた固体電解質二次電池
は、エネルギー密度が高く、かつ漏液事故の発生がな
く、長期使用の可能性がある。

【0003】このような二次電池の一例として、コイン
形の固体電解質二次電池の縦断面図を図3に示す。

【0004】図3において、正極1は、上記のように、
金属カルコゲン化合物の粉末とポリテトラフルオロエチ
レンのような結着剤との混合物を、ペレット化またはシ
ート化したものである。

【0005】固体電解質薄膜2は、たとえばポリエチレ
ングリコールとアルカリ金属塩の混合物よりなるイオン伝
導性の高分子固体電解質で、アルカリ金属塩には、Li
ClO₄、LiAlO₄、LiBF₄、LiPF₆、Li☆50

2

* 高分子固体電解質を保持した不織布または多孔膜が正
極と負極の間に存在することを特徴とする固体電解質二
次電池。(a)下記一般式(I)で示される化合物と、
下記一般式(II)および/または下記一般式(III)で示
される化合物との共重合体。

【化1】

☆AsF₆等を電解質として所定濃度含有している。

【0006】負極3は、固体電解質薄膜2を介して正極
1に載置され、Li箔またはLiを主体とするアルカリ
金属箔で構成されている。

【0007】これらの正極1、固体電解質薄膜2、およ
び負極3は全体として発電部分を構成する。そして、こ
の発電部分が正極缶4および負極缶5からなる電池容器
に内蔵されて、電池が組立てられる。6は絶縁パッキン
であり、7は正極1と正極缶4の間に介在している集電
体である。この集電体7は、通常、ニッケル、ステンレ
ス鋼製の金属金網、パンチドメタルまたはフォームメタ
ルで構成されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記のような構造の従
来からある二次電池においては、次のような問題が生じ
ており、その改善が求められている。

【0009】すなわち前述の固体電解質は、このものの
導電率が10⁻⁶S/cm以下であり、低温における充放電特
性の劣化が大きく、さらに薄膜にしたときのフィルム強
度が弱く、電池の充放電時にはリチウム負極にデンドラ
イトが発生する原因となり、結果的に充放電サイクル数
が低下する等の問題があり、改良が望まれていた。

【0010】このため、フィルム強度を強くするために
3官能性ポリエチレングリコールとジイソシアネート誘
導体の反応により架橋したり(特開昭62-48716

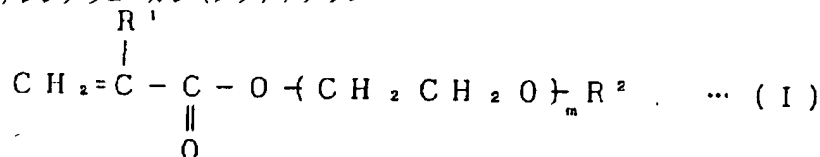
3

号公報)、ポリエチレングリコールジアクリレートの重合反応により架橋する方法(特開昭62-285954号公報)等が提案されているが、電池に用いた場合は、フィルム強度、イオン伝導度、電極との密着性などのいずれにおいても問題があり、さらに改良が望まれていた。

【0011】本発明は、上記の問題を解消し、充放電サイクル寿命が長いと同時に、高容量で、安価に製造できる固体電解質二次電池の提供を目的とするものである。

【0012】

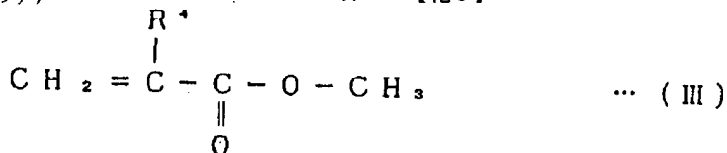
【課題を解決するための手段】本発明の固体電解質二次電池は、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレー*



【0014】(式中、 R^1 は水素原子または炭素数1～5のアルキル基、 R^2 は炭素数1～5のアルキル基、 m は $2 \leq m \leq 30$ の整数を表わす) ※



【0016】(式中、 R^3 は水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表わす) ★



【0018】(式中、 R^4 は水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表わす)

【0019】そのことによって、イオン伝導度が室温で $10^{-5} S/cm$ 以上で、厚さ $100 \mu m$ 以下でもフィルム強度が強く、しかも電極との密着性のよい高分子固体電解質フィルムを得ることが可能になり、前述のボタン形電池に加え、正負極板を渦巻状に巻回して組立てる構造の渦巻円筒形の固体電解質二次電池の大幅な改善に成功した。

【0020】以下、本発明の二次電池の詳細を説明する。

【0021】本発明において、成分(a)～(c)を含有することによって、高分子固体電解質を形成する網状ポリマーはポリエチレングリコール(メタ)アクリレートを重合・架橋させることにより形成される。使用されるポリエチレングリコール(メタ)アクリレートは、両末端にビニル重合可能なアクリル基またはメタクリル基をもつポリオキシエチレンで、オキシエチレン単位を4☆50

4

*ト重合体からなる網状ポリマーの中に、下記(a)で示される重合体と、(b)両末端がメチルエーテル化された低分子量ポリエチレングリコールと、(c)アルカリ金属塩またはアンモニウム塩とを含有する高分子固体電解質を保持した不織布または多孔質が正極と負極の間に存在することを特徴とする。

(a)下記一般式(I)で示される化合物と、下記一般式(II)および/または下記一般式(III)で示される化合物との共重合体。

10 【0013】

【化4】

※【0015】

【化5】

※

★【0017】

【化6】

★

☆～30個所有することが好ましい。

【0022】本発明で用いられる高分子固体電解質は、この網状ポリマーに(a)～(c)を含有させることによって形成する。(a)は一般式(I)で示される化合物と、一般式(II)および/または(III)で示される化合物との共重合体である。

【0023】一般式(I)で示される化合物は、オキシエチレン単位 m が $2 \leq m \leq 30$ のポリエーテル鎖の一端に脂肪族不飽和アシロキシ基、他端にアルキル基をもつマクロモノマーである。脂肪族不飽和アシロキシ基としてはアクリロキシ、メタクリロキシ、 α -エチルアクリロキシ、 α -ブチルアクリロキシ等を挙げることができ、好ましくはメタクリロキシである。アルキル基としてはメチル、エチル、ブチルなどを挙げることができる。

【0024】一般式(II)で示される化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -エチルアクリロニトリル、 α -イソプロピルアクリロニトリル等

5

を挙げることができ、好ましくはアクリロニトリルまたはメタクロニトリルである。

【0025】一般式(III)で示される化合物としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、メチル α -エチルアクリレート、メチル α -イソプロピルアクリレート、メチル α -n-ブチルアクリレート等を挙げることができ、好ましくはメチルアクリレートまたはメチルメタクリレートである。

【0026】共重合体(a)は、一般式(I)で示される化合物と一般式(II)および/または一般式(III)で示される化合物を、通常のラジカル開始剤を用いて共重合することにより、得ることができる。

【0027】この共重合体(a)の分子中の一般式(I)の化合物に由来する構造の含有量は、あまり多過ぎると高分子固体電解質膜の強度が弱くなるし、あまり少な過ぎると高分子固体電解質膜のイオン伝導性が低下する。したがって、その含有量は分子中に20~80モル%の範囲が好ましく、特に40~60モル%が好ましい。

【0028】共重合体(a)の分子量は5,000~200,000の範囲が好ましく、10,000~100,000の範囲がさらに好ましい。

【0029】使用される低分子量ポリエチレングリコール(b)は両末端がメチルエーテル化されたものであり、分子量は200~3,000の範囲が好ましく、300~2,000の範囲がさらに好ましく、300~1,000の範囲が特に好ましい。

【0030】成分(c)として使用されるアルカリ金属塩としては、過塩素酸リチウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、テトラフルオロホウ酸ナトリウム、テトラフルオロホウ酸カリウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸カリウム、トリフルオロ酢酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム等を挙げることができる。

【0031】成分(c)として使用されるアンモニウム塩としては、過塩素酸テトライソプロピルアンモニウム、過塩素酸テトラn-ブチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸テトラn-ブチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸テトラn-ブチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸テトラn-ブチルアンモニウム等を挙げることができる。

【0032】本発明の電池においては、例えば、(a)共重合体、(b)両端メチルエーテル化低分子量ポリエチレングリコールおよび(c)アルカリ金属塩またはアンモニウム塩の共存下に、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートを重合させ、網状分子を形成させつつ、このものを高分子の不織布または多孔質膜に含浸させることにより、本発明の電池に用いる、支持体を有する高分子固体電解質を得ることができる。不織布また

6

は多孔質膜には、ポリオレフィン系、ポリアミド系等の高分子物質を用いることができる。

【0033】このとき、共重合体(a)と両端メチルエーテル化低分子量ポリエチレングリコール(b)の重量比は、1:0.1~1:10の範囲が好ましい。

【0034】ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートの量は、共重合体(a)と両端メチルエーテル化低分子量ポリエチレングリコール(b)の総量100重量部に対して10~200重量部の範囲が好ましく、30~100重量部の範囲がさらに好ましい。

【0035】アルカリ金属塩またはアンモニウム塩(c)の量は、共重合体(a)、両端メチルエーテル化低分子量ポリエチレングリコール(b)およびポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートの総量100重量部に対して1~30重量部の範囲が好ましく、3~20重量部の範囲がさらに好ましい。

【0036】また、本発明の電池に用いる、支持体を有する高分子固体電解質では、共重合体(a)の存在が不可欠であり、共重合体(a)が存在しない場合は成膜性と支持体とのなじみが悪く、丈夫な柔軟性に富んだフィルムが得ることができない。共重合体(a)を添加することにより、支持体とのなじみが向上し、成膜性と柔軟性が著しく向上し、イオン伝導度も向上し、導電率が室温で 10^{-5} ~ 10^{-3} S/cmの、電極との密着性のよい丈夫な高分子固体電解質フィルムが得られることは、驚くべきことである。

【0037】このような支持体を有する高分子固体電解質を製造する方法は、特に限定されない。たとえば次の方法が用いられる。

【0038】すなわち、所定量の共重合体(a)、両端メチルエーテル化低分子量ポリエチレングリコール(b)、アルカリ金属塩またはアンモニウム塩(c)、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートおよび2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノンなどの光重合開始剤(1~2重量%)を、アセトン、エタノール、テトラヒドロフラン等の溶媒に溶解させて、均一な溶液とする。ついで該溶液を基板上に流延したのち、ほとんどの溶媒を除去し、紫外線を照射して硬化させるか、熱を加えて硬化させる方法が例示できる。

【0039】他の方法としては、アゾビスイソプロピロニトリルなどのラジカル重合開始剤の存在下でキャスト重合させ、目的とする高分子固体電解質フィルムを得ることもできる。

【0040】本発明の電池の負極活物質としては、リチウム、ナトリウム、アルミニウム又はそれらの合金等が好ましい。

【0041】また正極活物質としては、たとえば WO_3 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 Cr_3O_8 、 V_6O_{13} 等の酸化物、 MoS_2 、 TiS_2 、 V_2S_2 、 MoS_3 、 CuS 、 $Cr_{0.5}V_{0.5}S_2$ 等の硫化物、 VSe_2 、 $NbSe$

3 等のセレン化物や、これらの非晶質化合物、または $\text{Li-V}_2\text{O}_5$ 、 LiMn_2O_4 等のリチウムとの複化合物が好ましい。なお、正極は上記正極活物質にポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリエチレン・ポリプロピレン共重合体などの結着剤、さらに必要に応じてカーボンブラック、アセチレンブラックなどの導電剤を混合した後、ペレット状に成形又は薄層状にシート化することにより作製され、そのまま端子を兼ねる正極容器に着設されることが多いが、ステンレス鋼、ニッケル等の金属に着設してから正極容器と一体化されることもある。

【0042】

【発明の効果】本発明による高分子固体電解質層は、固体電解質として伝導度の高い前述の内容の物質を用い、さらに高分子の不織布又は多孔薄膜を支持体としてこの固体電解質を保持することにより、フィルム強度が強い。また支持体を有しているため、正極・負極板とともに渦巻状に巻回することが可能である。さらに、正極・負極との密着性も均質・良好であり、負極上でのリチウムデンドライトの発生がない。その結果、本発明の固体電解質二次電池は、二次電池の良否を決定する充放電サイクル特性が大幅に改善される。

【0043】

【実施例】

実施例1

(1) 高分子電解質の製造

ポリエチレングリコールモノメトキシモノメタクリレート（オキシエチレン単位数：9）とアクリロニトリルとを、アゾビスイソブチロニトリルを重合開始剤としてトルエン溶媒中でラジカル共重合させた。共重合体の組成比は重合時の仕込比により変えることができ、本実施例においては、ポリエチレングリコールモノメトキシモノメタクリレート48.3モル%、アクリロニトリル51.7モル%の組成の、分子量47,000の共重合体を合成して用いた。

【0044】上記共重合体10部、ポリエチレングリコールジメタクリレート（オキシエチレン単位数：23）10部、ポリエチレングリコールジメチルエーテル（オキシエチレン単位数：8）10部および過塩素酸リチウム1.58部（8重量%）を、アセトン79部に溶解させた。少量のアゾビスイソブチロニトリルを加えて十分に撹拌した後、ポリテトラフルオロエチレン製シャーレ上で、窒素雰囲気中で、ポリアミド系樹脂からなる不織布を上記の混合液に浸漬し、60℃で、アセトンを蒸発させながら重合させることにより、厚さ0.1mmの支持体を有する透明でかつ強い高分子固体電解質のフィルムを得、電池用の固体電解質とした。真空乾燥器を用いて70℃で十分に乾燥した後、複素インピーダンス法により導電率を測定したところ、25℃で $8.0 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ であった。

【0045】(2) 正負極の製造

正極にはスピネル型マンガン酸化物（ LiMn_2O_4 ）粉末80重量%をアセチレンブラック15重量%およびポリテトラフルオロエチレン粉末5重量%とともに混合してシート化した後、一定寸法に打抜いたものを、また負極には金属リチウムシートを一定寸法に打抜いたものを用いた。

【0046】(3) 電池の組立

ステンレス鋼製の正極缶に、上記正極を着設し、その上に前述の高分子固体電解質を載置する。次いで負極を載置して発電部分を構成し、図3に示すコイン形二次電池を組立てた。

【0047】(4) 電池の評価

このようにして組立てた電池について、25 μA の定電流で、電池電圧が3.3Vになるまで充電し、その後、上限3.3V、下限1.8Vの電位規制で50 μA の定電流で予備的な充放電を5サイクル実施した。3サイクル目の放電容量は、終止電圧2.0Vとした場合6.8mAhであった。この容量を初期容量とした。

【0048】この後、充放電サイクル評価を行うため、上限3.3V、下限2.0Vの電位規制で同一の定電流で充放電を反復し、各サイクルにおける終止電圧を2.0Vとした際の放電容量の初期容量に対する維持率を測定して、サイクル評価を行った。その結果を図1に示す。

【0049】比較例1

(1) 高分子固体電解質の製造

実施例1において共重合体を添加しない系、すなわちポリエチレングリコールジメタクリレート（オキシエチレン単位数：23）10部、ポリエチレングリコールジメチルエーテル（オキシエチレン単位数：8）10部及び過塩素酸リチウム1.74部（8重量%）を用いて、電池用の高分子固体電解質を合成した。この高分子固体電解質の、支持体のない薄膜は、厚さ0.1mmであっても非常に脆いフィルムであった。またイオン導電率は $2.1 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ であった。

【0050】(2) 正負極の製造及び電池の組立

実施例1と同様にして正負極の製造を行い、電池を組立てた。

【0051】(3) 電池の評価

実施例1と同一の条件で、電池特性を測定した。結果を図1および図2に示す。

【0052】実施例2

(1) 高分子固体電解質の製造

実施例1の共重合体10部、ポリエチレングリコールジメタクリレート（オキシエチレン単位数：23）10部、ポリエチレングリコールジメチルエーテル（オキシエチレン単位数：8）20部および過塩素酸リチウム2.1部（8重量%）を、アセトン79部に溶解させた。少量のアゾビスイソブチロニトリルを加えて十分に

撈拌した後、ポリテトラフルオロエチレン製シャーレ上で、窒素下、60℃で、ポリプロピレン系樹脂よりなる不織布を上記の混合液に浸漬し、アセトンを蒸発させながら重合させることにより、厚さ0.1mmの透明な高分子固体電解質のフィルムを得た。真空乾燥器を用いて70℃で十分に乾燥した後、複素インピーダンス法により導電率を測定した。その結果、25℃で 9.2×10^{-5} S/cmであった。

【0053】(2) 正負極の製造及び電池の組立

実施例1と同様にして正負極の製造を行い、電池を組立てた。

【0054】(3) 電池の評価

実施例1と同一の条件で電池特性を測定した。結果を図1、図2に示す。

【0055】比較例2

実施例2において共重合体を添加しない系、すなわちポリエチレングリコールジメタクリレート（オキシエチレン単位数：23）10部、ポリエチレングリコールジメチルエーテル（オキシエチレン単位数：8）20部および過塩素酸リチウム2.61部（8重量%）の系で合成した場合は、固体化せず、粘度の高い液体であった。

【0056】実施例3

(1) 高分子固体電解質の製造

ポリエチレングリコールモノメトキシモノメタクリレート（オキシエチレン単位数：9）とメチルメタクリレートとを、トルエン溶媒中で、アゾビスイソブチロニトリルを重合開始剤としてラジカル共重合させた。共重合体の組成比は重合時の仕込比により変えることができ、本実施例においては、ポリエチレングリコールモノメトキシモノメタクリレート51.6モル%、メチルメタクリレート48.4モル%の組成の分子量58,000の共重合体を合成して用いた。

【0057】上記共重合体10部、ポリエチレングリコールジメタクリレート（オキシエチレン単位数：23）10部、ポリエチレングリコールジメチルエーテル（オキシエチレン単位数：8）20部および過塩素酸リチウム3.48部（8重量%）を、アセトン79部に溶解さ

せた。少量のアゾビスイソブチロニトリルを加えて十分に撈拌後、ポリプロピレン系樹脂よりなる不織布を上記の混合液に浸漬し、ポリテトラフルオロエチレン製シャーレ上で、窒素下、60℃で、アセトンを蒸発させながら重合させることにより、厚さ0.1mmの透明な高分子固体電解質のフィルムを得、本発明電池用の固体電解質とした。真空乾燥器を用いて70℃で十分に乾燥した後、複素インピーダンス法により導電率を測定したところ、25℃で 1.4×10^{-4} S/cmであった。

【0058】(2) 正負極の製造及び電池の組立

実施例1と同様にして正負極の製造を行い、電池を組立てた。

【0059】(3) 電池の評価

実施例1と同一の条件で電池特性を測定した。結果を図1および図2に示す。

【0060】この図1、図2から明らかなように、実施例の非水溶媒二次電池は、比較例の同電池に比べ放電容量劣化率を低減でき、充放電サイクル寿命を著しく向上するうえに、低温放電特性も向上することがわかる。

【0061】なお、上記実施例はコイン形構造の二次電池に適応した例について説明したが、これに限定されるものではない。たとえば、円筒形、扁平形、角形等の非水溶媒二次電池についても同様に適応できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例と比較例における電池の充放電サイクル容量維持率の関係を表わす図である。

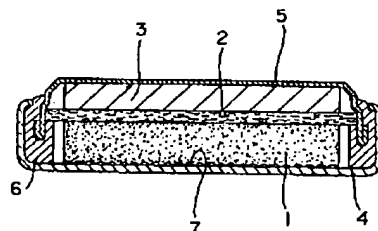
【図2】放電中の放電容量の20℃における放電容量に対する維持率を示したものである。

【図3】コイン形構造の二次電池の縦断面図である。

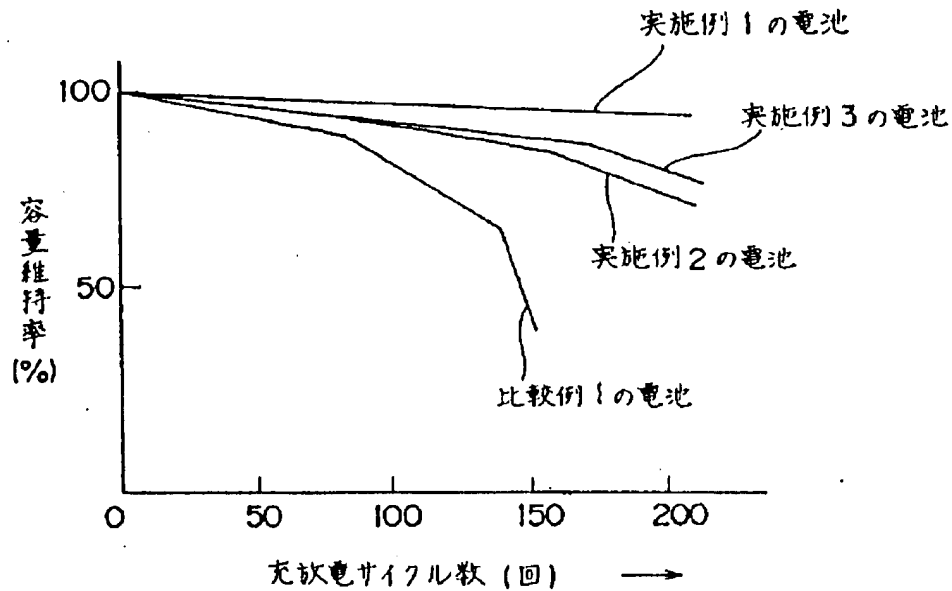
【符号の説明】

- 1 正極体
- 2 固型電解質層
- 3 負極体
- 4 正極缶
- 5 負極缶
- 6 絶縁パッキン
- 7 集電体

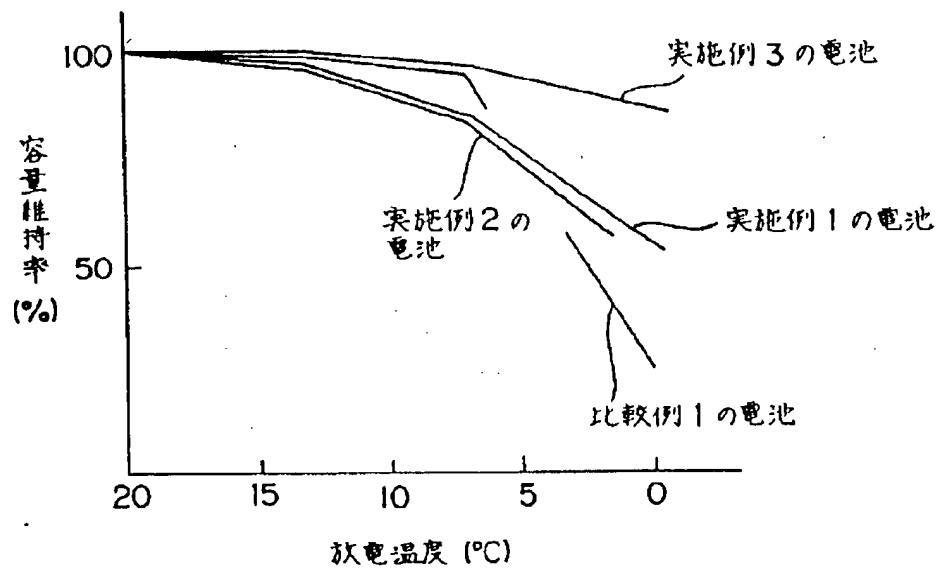
【図3】



【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 黒田 信行
神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石
油株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 秋田 成一
神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石
油株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 須賀 雅信
神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石
油株式会社中央技術研究所内

DERWENT-ACC-NO: 1978-41214A

DERWENT-WEEK: 197823

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Film-forming, flexible, shock-resistant solid electrolyte - comprising mixt. of ammonium or alkali metal salt of hetero:poly:acid with (fluoro) olefin! (co)polymer

PATENT-ASSIGNEE: HITACHI LTD[HITA]

PRIORITY-DATA: 1976JP-0121273 (October 12, 1976)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 53046645 A	April 26, 1978	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): C08J005/22, H01M008/10

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 53046645A

BASIC-ABSTRACT:

A solid electrolyte comprises a mixt. of ammonium or alkali metal salt of a heteropolyacid of formula $H_8-nM+nM'12O_{40}.xH_2O$, (where M is metal e.g. P, Si, B, Al, Ga or Ge, having n+ valency; M' is Mo or W; O is oxygen, and x is <30, and (b) (co)polymer of (fluoro)olefin monomer(s).

The solid electrolyte has good flexibility and resistance to mechanical shock and can be formed into a film. Useful in batteries or as an ion exchange film. In an example, 90 pts.wt. of finely powdered ammonium phosphotungstate (of 3 mu grain size) and 10 pts.wt. ethylene-tetrafluoroethylene copolymer powder were mixed; hot-pressed at 380 degrees C under 650 kg/cm² for 10 minutes and cooled to form a solid electrolyte film.

TITLE-TERMS: FILM FORMING FLEXIBLE SHOCK RESISTANCE SOLID ELECTROLYTIC COMPRISE

MIXTURE AMMONIUM ALKALI METAL SALT HETERO POLY ACID FLUORO
POLYOLEFIN CO POLYMER

ADDL-INDEXING-TERMS:

POLYFLUOROCARBON ION EXCHANGE BATTERY

DERWENT-CLASS: A14 A17 A85 L03 X16

CPI-CODES: A04-E10; A12-M02; L03-E01C;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

**Key Serials: 0210 0231 0232 0233 0241 0941 0942 0949 2331 2513 2617 2628 2705
2709 2739**

**Multipunch Codes: 011 034 04- 041 046 047 062 064 087 27& 392 393 435 54- 551
556 560 566 60- 623 627 642 688**

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭53—46645

⑤Int. Cl.² 識別記号 ⑥日本分類 庁内整理番号 ③公開 昭和53年(1978)4月26日
H 01 M 8/10 57 E 22 7624—51
C 08 J 5/22 13(9) F 12 7003—4A 発明の数 1
審査請求 未請求

(全 2 頁)

④固体電解質

①特 願 昭51—121273
②出 願 昭51(1976)10月12日
⑦発 明 者 吉田基子
国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番
地 株式会社日立製作所中央研
究所内
同 大場洋一
国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番
地 株式会社日立製作所中央研
究所内

⑧発 明 者 大林秀仁
国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番
地 株式会社日立製作所中央研
究所内
同 工藤徹一
国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番
地 株式会社日立製作所中央研
究所内
⑨出 願 人 株式会社日立製作所
東京都千代田区丸の内一丁目5
番1号
⑩代 理 人 弁理士 薄田利幸

明 細 書

発明の名称 固体電解質

特許請求の範囲

一般式 $H_{2-2n}M^{+n}M'_{1-2n}O_{2n} \cdot xH_2O$ ($M: +n$ 価の
原子価を有する金属、 $M': Mo$ または W 、 O :
酸素、 x : 約30以下の数)であらわされるヘテ
ロ多重酸およびこの水素の1部または全部を NH_4 、
アルカリ金属で置換したイオン導電性無機材料に
有機材料であるオレフィン系モノマーあるいは含
フッ素オレフィン系モノマーの単独重合体あるい
は共重合体を配合して用いる膜状固体電解質。

発明の詳細な説明

従来固体電解質として知られている安定化ジル
コニア、 $RbAg_4I_3$ を始めとして無機材料のみで
構成されている固体電解質は機械的衝撃に対する
耐久力、生産性、大きさ等製造上ならびに使用上
多くの問題点を有している。そこで本発明の目的
はイオン導電性無機材料に有機材料を配合するこ
とにより固体電解質に柔軟性をもたせることがで
きるため製造時ならびに使用時において機械的衝

撃に強く且つ薄膜化することにより形状に融通性
のある固体電解質電池を可能とすることである。

本発明で用いる無機材料は一般式

$H_{2-2n}M^{+n}M'_{1-2n}O_{2n} \cdot xH_2O$ ($M: P, Si, B, Al,$
 Ga, Ge 等 $+n$ 価の原子価を有する金属、 M'
: Mo または W 、 O :酸素、 x :約30以下の数)
であらわされるヘテロ多重酸およびこの化合物の
水素の1部または全部を NH_4 、またはアルカリ金
属で置換したもので室温付近でイオン導電性を有
するものである。この材料とくにヘテロ多重酸は
酸化力が強く製膜材料として用いる有機物質は耐
酸化性のとくに優れたものが要求される。本発明
においてはエチレン、プロピレン等オレフィン系
モノマー、およびフッ化ビニル、フッ化ビニリデ
ン、テトラフロロエチレン、ヘキサフロロプロピ
レン等フッ素化オレフィン系モノマーの単独重合
体あるいは共重合体からなる有機ポリマーとイオ
ン導電性無機物質を混合した後、通常用いられる
温度と圧力加熱成型することにより膜状固体電解
質を得る。なおこの種のヘテロ多重酸のアノモニ

ウム塩などはイオン交換として知られており製膜条件によつてはイオン交換膜として用いることもできる。

以下実施例によつて詳しく説明する。

実施例 1

リンタングステン酸アンモニウムの微粉末(平均粒径 3μ)にエチレン-テトラフロエチレンの共重合体の粉末を10%加え、混合機により充分混合したのちホットプレス法を用い 380°C の温度、 $650\text{Kg}/\text{cm}^2$ の圧力で10分間保持後徐冷することにより厚さ 0.25mm の膜状固体電解質が得られた。これによつて得られた膜状固体電解質の柔軟性は、 20cm^2 の広さのものを指で 90° に折り曲げて割れることがなかつた。この膜の両面に白金黒粉末をまぶした上に白金黒を電着した白金網電極を圧着し、 H_2 - O_2 燃料電池を組立てた。電流-電圧特性は第1図曲線1に示す通りである。

実施例 2

ケイモリブデン酸の微粉末(平均粒径 3μ)に

ポリエチレン粉末を15%加えた後混合機で充分混合したのちホットプレスを用い 140°C の温度 $400\text{Kg}/\text{cm}^2$ の圧力で30分保持したのち徐冷すると厚さ 0.2mm の膜状固体電解質を得る。この固体電解質の膜の柔軟性は実施例1と同様であり、更にこの膜状固体電解質についても実施例1と同様にして触媒および集電体を取りつけ H_2 - O_2 燃料電池として得られた特性値は第1図曲線2に示した。

なお、本発明での導電性材料中への有機材料の混入量は、少なればそれなりの効果はあるが実用的には $5\text{wt}\%$ 以上くらい添加することが必要である。なお、この混入量は余り多く入れると電解質としての性能を低下させるので $20\text{wt}\%$ くらいまでが限度である。

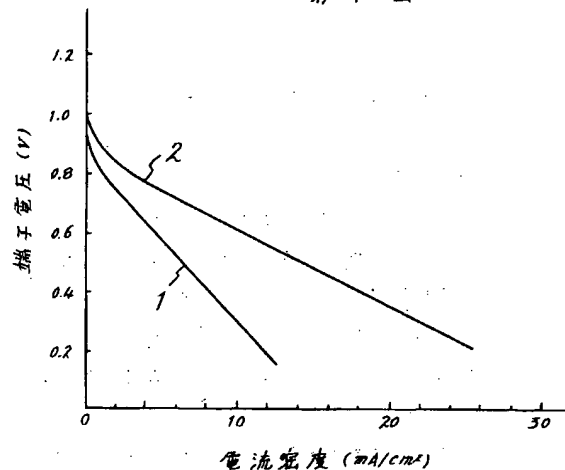
以上実施例1および2にあげたように本発明になる膜状固体電解質はいずれも柔軟性を有しているため機械的衝撃に対する耐久力があり、生産性、製造工程にも難点がない。

図面の簡単な説明

第1図に膜状固体電解質を用いた酸素-水素燃料電池の室温における電流-電圧特性を示した。図中曲線1は実施例1の 0.25mm 厚のリンタングステン酸アンモニウムのポリエチレンテトラフロエチレン膜からなる固体電解質の特性を示しており、曲線2は実施例2の 0.20mm 厚のケイモリブデン酸のポリエチレン膜からなる固体電解質の特性を示したものである。

代理人 弁理士 薄田利幸

第 1 図



PAT-NO: JP402267809A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02267809 A

TITLE: HIGH MOLECULAR SOLID ELECTROLYTE

PUBN-DATE: November 1, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KURODA, NOBUYUKI

SUGA, MASANOBU

KOBAYASHI, HIROSHI

MATSUURA, KAZUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NIPPON OIL CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP01088127

APPL-DATE: April 10, 1989

INT-CL (IPC): H01B001/12, C08L071/03, C08L071/03, H01M006/18, H01M010/36
, C08G065/32

US-CL-CURRENT: 252/62.2

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve strength, ion conductivity, and adhesion with electrode in a film form by containing a specified compound in a net molecule consisting of polyethylene glycol diacrylate polymer.

CONSTITUTION: In a net molecule consisting of polyethylene glycol diacrylate polymer, polyvinyl chloride, a low molecular weight polyethylene glycol having the both ends methyl-etherified, an alkali metal salt or an ammonium salt is contained to form a high molecular solid electrolyte. The polymer preferably has an acryl or methacryl group capable of vinyl polymerization on the both terminals and also 4-30 oxyethylene units. The polyvinyl chloride is preferably a hard PVC with the average molecular weight of 10,000-500,000. If necessary, 0.1-5wt.% of a stabilizer may be added. As the low molecular weight polyethylene glycol, those having the both ends methyl-etherified and a molecular weight of 200-3,000 are preferred.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1990-371449

DERWENT-WEEK: 199702

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Solid polymer electrolyte for e.g. lithium or plastics
cell - comprises reticular polyethylene glycol
di:acrylate polymer contg. PVC

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON OIL KK[NIOC]

PRIORITY-DATA: 1989JP-0088127 (April 10, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 02267809 A	November 1, 1990	N/A	000	N/A
JP 2559844 B2	December 4, 1996	N/A	003	H01B 001/06

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 02267809A	N/A	1989JP-0088127	April 10, 1989
JP 2559844B2	N/A	1989JP-0088127	April 10, 1989
JP 2559844B2	Previous Publ.	JP 2267809	N/A

INT-CL (IPC): C08G065/32, C08L071/03, H01B001/06, H01B001/12, H01M006/18, H01M010/36

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 02267809A

BASIC-ABSTRACT:

A solid polymer electrolyte comprises (A) reticular polyethylene glycol diacrylate polymer contg. (B) PVC (C) a low mol. wt. polyethylene glycol contg. methyl-etherified terminals and (D) an alkali metal salt or an ammonium salt.

Specifically, (B) is hard PVC having an average mol. wt. of 10000-500000 and blended opt. a stabiliser (e.g. lead white, 3PbO.PbSO₄, PbHPO₃, dibasic PB phthalate, Cd-Ba-, Zn- or Ca-stearate, -laurate, -linolate, -naphthenate or -ethylhexanoate, dibutyl Sn dilaurate, dibutyl Sn maleate or dibutyl Sn mercaptide) in an amt. of 0.1-5 PHR.

USE/ADVANTAGE - The polymer electrolyte has high ionic conductivity film strength and high adhesion with electrode. It is used for solid Li cell or solid plastic cell or an electrolyte for electrochromic display.

TITLE-TERMS: SOLID POLYMER ELECTROLYTIC LITHIUM PLASTICS CELL COMPRISE
RETICULATED POLYETHYLENE GLYCOL DI ACRYLATE POLYMER CONTAIN PVC

DERWENT-CLASS: A14 A60 A85 E19 E37 L03 U11 X12 X16

CPI-CODES: A04-E02E; A07-A04E; A10-E07B; A10-E08A; A12-E06; A12-E11A; E05-A;
E10-A22G; E31-C; E31-K07; E31-Q02; L03-E01C;

EPI-CODES: U11-A03; X12-D01C; X16-A02A; X16-J;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

A100 A103 A111 A119 A940 A960 B105 B115 B720 B752
B809 B819 B831 C009 C017 C100 C108 C300 C500 C710
C730 C801 C803 C804 C805 C806 C807 H6 H601 H685
J011 J171 K431 M280 M311 M321 M344 M362 M391 M411
M510 M520 M530 M540 M620 M630 M781 M903 M904 Q130
Q454

Markush Compounds

199050-B8001-U 199050-B8002-U 199050-B8003-U

Registry Numbers

1327U 0502U

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

H1 H181 K0 L7 L722 M210 M213 M214 M231 M232
M273 M283 M320 M416 M620 M640 M650 M781 M903 M904
Q130 Q454

Markush Compounds

199050-B8001-U 199050-B8002-U 199050-B8003-U

Registry Numbers

1327U 0502U

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0415U; 1061U ; 1377U ; 1533U ; 1563U ;
5029U

; 5127U ; 5128U ; 5236U ; 5240U ; 5241U ; 5415U ; 5416U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0013 0209 0224 0060 0066 0150 0153 0183 0186 0231 0759 1279 1588
3205 2002 2014 2020 2021 2238 2257 2258 2259 2260 2261 2262 2551 2585 2597 2628
3252 2709 2739 3278

Multipunch Codes: 014 028 04- 06- 061 062 063 075 08& 08- 10- 147 15- 156 17&
17- 18- 19- 198 228 231 239 240 292 31- 329 336 337 44& 46- 47- 473 506 509 54&
54- 541 546 551 560 566 57& 575 58- 583 589 597 60- 600 623 627 688 720 723

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1990-161576

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1990-283216

⑫ 公開特許公報(A)

平2-267809

⑨ Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 平成2年(1990)11月1日
H 01 B 1/12		Z 7364-5G	
C 08 L 71/03	L Q D	7921-4J	
	L Q E	7921-4J	
H 01 M 6/18		E 8222-5H	
		A 8222-5H	
// C 08 G 65/32	N Q H	7921-4J	
審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)			

⑭ 発明の名称 高分子固体電解質

⑯ 特 願 平1-88127

⑰ 出 願 平1(1989)4月10日

⑱ 発 明 者 黒 田 信 行 神奈川県横浜市神奈川区白幡上町185-2
 ⑱ 発 明 者 須 賀 雅 信 神奈川県横浜市港北区下田町5-3-1
 ⑱ 発 明 者 小 林 弘 神奈川県横浜市中区本牧大里町155-72
 ⑱ 発 明 者 松 浦 一 雄 東京都大田区東雪谷2-22-18
 ⑲ 出 願 人 日本石油株式会社 東京都港区西新橋1丁目3番12号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 若 林 忠

明 細 書

1. 発明の名称

高分子固体電解質

2. 特許請求の範囲

ポリエチレングリコールジアクリレート重合体からなる網状分子中に(a) ポリ塩化ビニルと、(b) 両末端がメチルエーテル化された低分子量ポリエチレングリコールと、(c) アルカリ金属塩またはアンモニウム塩とを含有して成る高分子固体電解質。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はイオン伝導性ポリマー、すなわち高分子固体電解質に関する。

〔従来の技術および発明が解決しようとする課題〕

近年、無機固体電解質と比較して、①成形性があり大面積薄膜化が容易である、②フレキシビリティがあり電極との密着性が優れている等の特徴を有する有機高分子の固体電解質の開発が行われている。

高分子固体電解質としては M. B. Armand らによりポリエチレンオキシドとアルカリ金属塩の混合物が提案された (Fast Ion Transport in Solids, 131, 1979)。しかしその固体電解質は、常温で導電率が 10^{-8} S/cm 以下であり、しかも薄膜にしたときのフィルム強度も弱く、電極との密着性も満足すべきものではなく改良が望まれた。

フィルム強度を強くするために3官能性ポリエチレングリコールとジイソシアネート誘導体の反応により架橋したり (特開昭62-48716)、ポリエチレングリコールジアクリレートの重合反応により架橋する方法 (特開昭62-285954) 等が提案されているが、フィルム強度、イオン伝導度、電極との密着性などのバランスにおいてさらに改良が望まれていた。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らはイオン伝導度が室温で 10^{-8} S/cm 以上で、厚さ $100\mu\text{m}$ 以下でもフィルム強度が強く、しかも電極との密着性のよい高分子固体電解質フィルムを得るべく鋭意検討した結果本発明に

到達した。

すなわち本発明は、

ポリエチレングリコールジアクリレート重合体からなる網状分子中に (a) ポリ塩化ビニルと、(b) 両末端がメチルエーテル化された低分子量ポリエチレングリコールと、(c) アルカリ金属塩またはアンモニウム塩とを含有して成る高分子固体電解質である。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明において、成分 (a)～(c) を含有する網状分子はポリエチレングリコールジアクリレートを重合・架橋させることにより形成された分子である。本発明に使用されるポリエチレングリコールジアクリレートは両末端にビニル重合可能なアクリル基またはメタクリル基を所有し、オキシエチレン単位を4～30個所有することが好ましい。

本発明に使用されるポリ塩化ビニル (a) は実質上可塑剤の入っていない、いわゆる硬質PVCである。平均分子量は10,000～500,000が好ましく、20,000～300,000の範囲がさらに好ましい。

リチウム、テトラフロロホウ酸ナトリウム、テトラフロロホウ酸カリウム、ヘキサフロロリン酸リチウム、ヘキサフロロリン酸カリウム、トリフロロ酢酸リチウム、トリフロロメタンスルホン酸リチウム等を挙げることができる。

本発明に成分 (c) として使用されるアンモニウム塩としては、過塩素酸テトライソプロピルアンモニウム、過塩素酸テトラ n -ブチルアンモニウム、テトラフロロホウ酸テトラ n -ブチルアンモニウム、ヘキサフロロリン酸テトラ n -ブチルアンモニウム、トリフロロメタンスルホン酸テトラ n -ブチルアンモニウム等を挙げることができる。

本発明においては、例えば、(a) ポリ塩化ビニル、(b) 低分子量ポリエチレングリコール、(c) アルカリ金属塩またはアンモニウム塩の共存下にポリエチレングリコールジアクリレートを重合させ網状分子を形成させることにより、本発明の高分子固体電解質を得ることができる。

このときポリ塩化ビニル (a) と低分子量ポリエ

チレン塩化ビニルに安定剤が必要な場合は、例えば鉛白、三塩基性硫酸塩、二塩基性亜りん酸鉛、二塩基性フタル酸鉛、三塩基性マレイン酸鉛、ケイ酸鉛などの鉛塩系安定剤；例えばステアリン酸、ラウリン酸、リシノール酸、ナフテン酸、2-エチルヘキソイン酸のカドミウム、バリウム、亜鉛、カルシウム塩類等の金属セッケン系安定剤；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズメルカプチドなどの有機スズ系安定剤等を挙げることができる。安定剤の配合量はポリ塩化ビニル 100重量部に対して0.1～5重量部が好ましく、0.2～3重量部の範囲がさらに好ましい。

本発明に使用される低分子量ポリエチレングリコール (b) は両末端がメチルエーテル化されたものであり、分子量は200～3,000の範囲が好ましく、300～2,000の範囲がさらに好ましい。

本発明に成分 (c) として使用されるアルカリ金属塩としては、過塩素酸リチウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム、テトラフロロホウ酸

チレングリコール (b) の重量比は、1 : 0.1～1 : 10の範囲が好ましい。

ポリエチレングリコールジアクリレート量はポリ塩化ビニル (a) と低分子量ポリエチレングリコール (b) の総量 100重量部に対して10～200重量部の範囲が好ましく、20～100重量部の範囲がさらに好ましい。

アルカリ金属塩またはアンモニウム塩 (c) の量は、ポリ塩化ビニル (a) と低分子量ポリエチレングリコール (b) とポリエチレングリコールジアクリレートの総量 100重量部に対して1～30重量部の範囲が好ましく、3～20重量部の範囲がさらに好ましい。

本発明においてはポリ塩化ビニル (a) の存在が不可欠であり、ポリ塩化ビニル (a) が存在しない場合は成膜性が悪く丈夫なフィルムが得ることができない。ポリ塩化ビニル (a) を添加することにより成膜性が著しく向上しイオン伝導度も向上し、導電率が室温で 10^{-8} ～ 10^{-5} S/cmの電極との密着性のよい丈夫な高分子固体電解質フィルムが得

られることは驚くべきことである。

本発明の高分子固体電解質を製造する方法は特に限定されない。例えば次の方法が用いられる。

すなわち、所定量のポリ塩化ビニル(a)、低分子量ポリエチレングリコール(b)、アルカリ金属塩またはアンモニウム塩(c)、ポリエチレングリコールジアクリレート、および2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノンなどの光重合開始剤(1~2重量%)をアセトン、エタノール、テトラヒドロフラン等の溶媒に溶解させ均一溶液とする。ついで該溶液を基板上に流延したのち、ほとんどの溶媒を除去し紫外線を照射して硬化させるか熱を加えて硬化させる方法が例示できる。

他の方法としては、アゾビスイソプロチロニルなどのラジカル重合開始剤存在下にキャスト重合させ、目的とする高分子固体電解質フィルムを得ることもできる。

〔発明の効果〕

本発明による高分子固体電解質は、イオン伝導度が高く、フィルム強度も強く、電極との密着性

70 μ mの高分子固体電解質フィルムを得た。複素インピーダンス法によりイオン導電率を測定したところ25℃で $9.5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。

比較例1

実施例1においてポリ塩化ビニルを添加しない系、すなわちポリエチレングリコールジメタクリレート(C-C-0のユニットの数は9)1g、ポリエチレングリコールジメチルエーテル(C-C-0のユニットの数は8)3g、および過塩素酸リチウム0.44gを使用し以下実施例1と同様の操作を行ったが、得られたのは寒天状のものであった。すなわち、均一で強度が十分なフィルムを得ることはできなかった。

実施例2

ポリ塩化ビニル(平均分子量127,000、信越化学工業製TK-2500W)0.5g、ポリエチレングリコールジメタクリレート(C-C-0のユニットの数は9)1g、ポリエチレングリコールジメチルエーテル(C-C-0のユニットの数は8)3g、および過塩素酸リチウム0.39gをテトラヒドロフラン50ml

も良いので、リチウム電池、プラスチック電池の全固体化、エレクトロクロミックディスプレイの電解質など広くイオニクス素子として応用可能である。

〔実施例〕

以下に実施例を挙げ本発明を具体的に説明するが本発明はこれらに制限されるものではない。

実施例1

ポリ塩化ビニル(平均分子量127,000、信越化学工業製TK-2500W)1g、ポリエチレングリコールジメタクリレート(C-C-0のユニットの数は9)1g、ポリエチレングリコールジメチルエーテル(C-C-0のユニットの数は8)3g、および過塩素酸リチウム0.44gをテトラヒドロフラン50ml中に溶解させた。少量のアゾビスイソプロチロニルを加えて十分に攪拌後、溶液の一部をテフロン製シャーレ上に流れんし、室温で大部分のテトラヒドロフランを蒸発させた。しかるのち80℃で4時間加熱し、ついで80℃で48時間真空乾燥した。その結果透明でかつ強度が十分である厚さ

中に溶解させた。少量のアゾビスイソプロチロニルを加えて十分に攪拌後、溶液の一部をテフロン製シャーレ上に流れんし、室温で大部分のテトラヒドロフランを蒸発させた。しかるのち80℃で4時間加熱し、ついで80℃で48時間真空乾燥した。その結果透明でかつ強度の十分な厚さ55 μ mの高分子固体電解質フィルムを得た。複素インピーダンス法によりイオン導電率を測定したところ25℃で $4.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例3

ポリ塩化ビニル(平均分子量127,000、信越化学工業製TK-2500W)1g、ポリエチレングリコールジメタクリレート(C-C-0のユニットの数は23)1g、ポリエチレングリコールジメチルエーテル(C-C-0のユニットの数は8)3g、および過塩素酸リチウム0.44gをテトラヒドロフラン50ml中に溶解させた。少量のアゾビスイソプロチロニルを加えて十分に攪拌後、溶液の一部をテフロン製シャーレ上に流れんし、室温で大部分のテトラヒドロフランを蒸発させた。しかるのち80℃で

4時間加熱し、ついで80℃で48時間真空乾燥した。その結果透明でかつ強度の十分な厚さ55 μ mの高分子固体電解質フィルムを得た。複素インピーダンス法によりイオン導電率を測定したところ25℃で 2.1×10^{-4} S/cmであった。

実施例 4

ポリ塩化ビニル(平均分子量 286,000、信越化学製TK-2500W) 1g、ポリエチレングリコールジメタクリレート(C-C-0のユニットの数は9) 1g、ポリエチレングリコールジメチルエーテル(C-C-0のユニットの数は8) 3g、および過塩素酸リチウム0.44gをテトラヒドロフラン 50ml中に溶解させた。少量のアゾビスイソブチロニトリルを加えて十分に攪拌後、溶液の一部をテフロン製シャーレ上に流し、室温で大部分のテトラヒドロフランを蒸発させた。しかるのち80℃で4時間加熱し、ついで80℃で48時間真空乾燥した。その結果透明でかつ強度の十分な厚さ46 μ mの高分子固体電解質フィルムを得た。複素インピーダンス法によりイオン導電率を測定したところ

25℃で 1.4×10^{-4} S/cmであった。

実施例 5

ポリ塩化ビニル(平均分子量 127,000、信越化学製TK-2500W) 1g、ポリエチレングリコールジメタクリレート(C-C-0のユニットの数は9) 1g、ポリエチレングリコールジメチルエーテル(C-C-0のユニットの数は4) 3g、および過塩素酸リチウム0.44gをテトラヒドロフラン 50ml中に溶解させた。少量のアゾビスイソブチロニトリルを加えて十分に攪拌後、溶液の一部をテフロン製シャーレ上に流し、室温で大部分のテトラヒドロフランを蒸発させた。しかるのち80℃で4時間加熱し、ついで80℃で48時間真空乾燥した。その結果透明でかつ強度の十分な厚さ75 μ mの高分子固体電解質フィルムを得た。複素インピーダンス法によりイオン導電率を測定したところ25℃で 5.1×10^{-4} S/cmであった。

特許出願人 日本石油株式会社
代理人 若 林 忠